

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-145493**

(43)Date of publication of application : **28.05.1999**

(51)Int.CI.

**H01L 31/04**

(21)Application number : **09-319155**

(71)Applicant : **SHOWA SHELL SEKIYU KK**

(22)Date of filing : **06.11.1997**

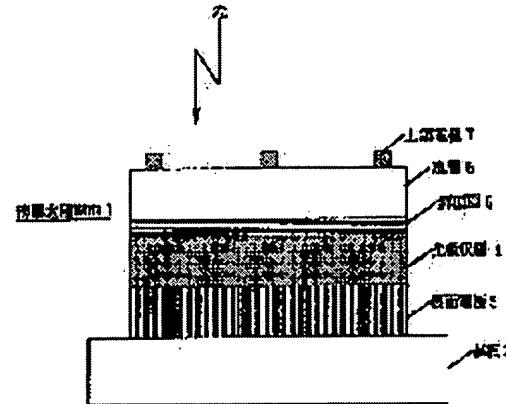
(72)Inventor : **KUSHIYA KATSUMI  
YAMASE OSAMU**

## (54) MANUFACTURE OF THIN-FILM SOLAR BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve exchange efficiency and yield rate of a thin-film solar battery with a hetero junction, to enable to mass-produce the solar battery using an existing device, and to reduce manufacturing cost of the solar battery.

**SOLUTION:** A manufacturing method of a thin-film solar battery is provided, wherein a metal backside electrode 3, a multiple element compound semiconductor thin film 4 having a P-type conductivity and used as a light absorbing layer, a transparent and high resistant sulfur-containing zinc mixed crystal compound semiconductor thin film 5 which is formed between the semiconductor thin film 4 and a metal oxide semiconductor thin film 6 and used as an interfacial layer, a metal oxide semiconductor thin film 6, and an upper electrode 7, are successively formed on a glass substrate 2. In this case, the conversion efficiency and yield of production of the thin film solar battery can be improved by performing high temperature drying treatment, such as an annealing at 100 to 250°C in the vacuum atmosphere of 1 to 100 Torr for 10 to 120 minutes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **28.12.1998**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3311286**

[Date of registration] **24.05.2002**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-145493

(43)公開日 平成11年(1999)5月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

E

審査請求 有 請求項の数8 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-319155

(71)出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都港区台場二丁目3番2号

(22)出願日 平成9年(1997)11月6日

(72)発明者 柳屋 勝巳

東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

(72)発明者 山瀬 修

東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

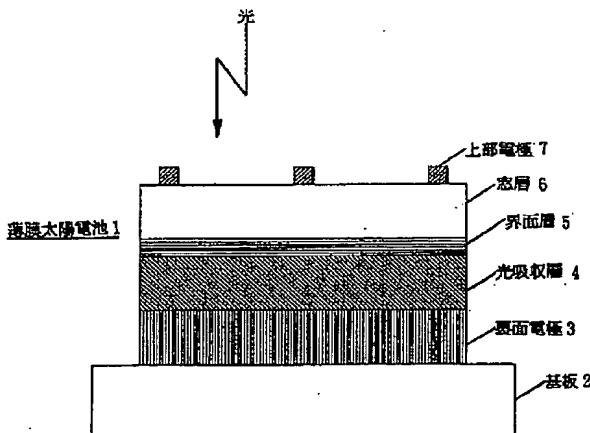
(74)代理人 弁理士 田中 康博

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ヘテロ接合を有する薄膜太陽電池の変換効率及び歩留りを改善し、既存の装置を用いて大量生産を可能にし、製造コストの低減をはかる。

【解決手段】 ガラス基板2上に、金属裏面電極3、p形の導電形を有し、光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜4、前記半導体薄膜4と金属酸化物半導体薄膜6との間の界面に形成され、透明で高抵抗を有し、界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5、前記半導体薄膜5上に形成され、n形の導電形を有し、窓層として供され、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する金属酸化物半導体薄膜6及び上部電極7が順次形成された構造の薄膜太陽電池1の製造方法であり、特に、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5の作製工程において、真空中で高温乾燥処理、詳細には、1~100 Torrの真空中で、設定温度100~250°Cで10~120分間アニールを行うことにより、変換効率及び歩留りが向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属裏面電極と、該金属裏面電極上に形成され、p形の導電形を有し、且つ光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜上に形成され、第1の多元化合物半導体薄膜とは反対の導電形を有し、窓層として供され、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に形成され、透明で高抵抗を有し、界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜と、上部電極とからなる薄膜太陽電池の製造方法において、前記第1の多元化合物半導体薄膜の上に酸素、イオウ及び水酸基を含んだ前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させた後、該イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥することにより、透明で高抵抗を有する界面層を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項2】 前記光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜が、ニセレン化銅インジウム、ニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、ニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)層を表面層として有するニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)から成ることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記窓層として供される第2の金属酸化物半導体薄膜が、酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項4】 前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を形成するために亜鉛塩が用いられ、その亜鉛塩が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛又は酢酸亜鉛のうちの1つから選択されることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項5】 前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を形成するために、亜鉛塩の他にイオウ含有塩を含むことを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項6】 前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記温度が100乃至250°Cであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項7】 前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記真空度が1乃至100Torrであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記乾燥時間が10乃至120分であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の薄膜太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多元化合物半導体薄膜を光吸收層として使用したヘテロ接合薄膜太陽電池、特に光吸收層としてCu-III-VI族カルコバイト半導体、例えばニセレン化銅インジウム(CIS)、ニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)又はニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)、薄膜のニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)層を表面層として有するニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)のようなp形半導体の光吸收層とp-nヘテロ接合を有する薄膜太陽電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、前記タイプの薄膜太陽電池は広範囲に実用化可能であると見做され、米国特許第4335226号明細書(Michelsen et.alによる、1982年6月15日発行)に記載され、且つ高い変換効率を有する薄膜太陽電池を提供するためにCISからなる光吸收層上に硫化カドミウム(CdS)層を成長させることを開示している。

【0003】このような高変換効率を有する薄膜太陽電池を開発することを目的とした多くの刊行物の中でも、米国特許第4611091号明細書(Choudray et.alによる、1986年9月9日発行)及び米国特許第5045409号明細書(Eberspacher et.alによる、1991年9月3日発行)が重要である。

【0004】前記米国特許第5045409号明細書はCIS薄膜光吸收層のセレン化の改良方法を、また、前記米国特許第4611091号明細書はCIS薄膜光吸收層上に溶液から化学的に成長したCdS薄膜上に、有機金属化学的気相成長法(MOCVD法)により作製した酸化亜鉛のような、透明で導電性を有する広い禁制帯幅のn形半導体薄膜層を成長させることにより、CdS層の厚さを大幅に減少させる製造方法を開示している。

【0005】前記2つの特許明細書は、大面積の薄膜太陽電池モジュールの製造方法において極めて重要と解されている、セレン化水素及びCdS等のような毒性の高い構成材料の使用量を最小限に抑えるか又は排除するためには有用な製造方法を開示している。

【0006】前記米国特許第4611091号明細書に記載された溶液から化学的にCdS薄膜を成長させる作製方法は、それ以外の作製方法による厚膜のCdSよりもCIS薄膜光吸收層と高品質なヘテロ接合を形成し、且つシャント抵抗を高める効果を有するが、このような改良点はCIS薄膜光吸收層の溶液中への浸漬により形成されるヘテロ接合界面、特に薄膜光吸收層表面のエッティング或いは選択的なクリーニング効果も含まれていると見做している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、薄膜太陽電池からカドミウムのような毒性のある材料を原則的に排除しようという試みが積極的に提案又は実施がなされている。しかしながら、カドミウムのような毒性のある材料を使用せずに高品質のヘテロ接合を形成させて高変換効率の薄膜太陽電池を作製することは成功していない。例えば、水酸化アンモニウムに酢酸亜鉛を溶解した溶液から成長した亜鉛化合物層は、製膜後の大気中のアニールによる乾燥を行っても、水酸化亜鉛を30mol%程度まで多量に含んだ酸化亜鉛薄膜であるため、水酸基が表面に存在して膜密度が低下し表面の被覆が不十分となり、CdSを使用したものと同程度の良好な薄膜層を得ることができないという問題があった。

【0008】また、カドミウム等の毒性を含まない材料を用いた薄膜太陽電池としては、従来、図1に示すような、ガラス基板2上に、金属裏面電極2、p形の導電形を有し、且つ光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜4、前記第1の多元化合物半導体薄膜4と第2の金属酸化物半導体薄膜6との間の界面に形成され、透明で高抵抗を有し、界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5上に形成され、第1の多元化合物半導体薄膜4とは反対の導電形を有し、窓層として供され、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜6及び上部電極又はスクライブライン7が順次形成された構造の薄膜太陽電池1があつた。しかしながら、前記構造の薄膜太陽電池を製造する場合、特に、前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製工程において、従来の製造方法においては、第1の多元化合物半導体薄膜上に化学的成長によりイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた後、常温乾燥処理を行っているため、変換効率等の素子特性及び歩留りにおいて、カドミウム等の材料を用いた薄膜太陽電池と比べて劣るという問題があった。

【0009】本発明は、前記問題点を解決するためのものであり、カドミウムを含まない高い変換効率の前記多元化合物半導体薄膜を光吸收層として使用したヘテロ接合を有する薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】更に、本発明は、前記ヘテロ接合を有する薄膜太陽電池の素子特性、即ち、変換効率及び歩留り(收率)が向上する薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】更に、本発明は、前記ヘテロ接合を有する薄膜太陽電池を製造する場合、大量生産可能で、且つ化学薬品の使用量及び濃度を減少させる薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属裏面電極と、該金属裏面電極上に形成され、p形の導電形を有

し、且つ光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜上に形成され、第1の多元化合物半導体薄膜とは反対の導電形を有し、窓層として供され、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に形成され、透明で高抵抗を有し、界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜と、上部電極とからなる薄膜太陽電池の製造方法であつて、前記第1の多元化合物半導体薄膜の上に酸素、イオウ及び水酸基を含んだ前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させた後、該イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥することにより、透明で高抵抗を有する界面層を形成する薄膜太陽電池の製造方法である。

【0013】本発明は、前記光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜が、ニセレン化銅インジウム(CIS)、ニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、ニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム或いは薄膜のニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)層を表面層として有するニセレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)から成る薄膜太陽電池の製造方法である。

【0014】本発明は、前記窓層として供される第2の金属酸化物半導体薄膜が、酸化亜鉛からなる薄膜太陽電池の製造方法である。

【0015】本発明は、前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を形成するために亜鉛塩が用いられ、その亜鉛塩が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛又は酢酸亜鉛のうちの1つから選択される薄膜太陽電池の製造方法である。

【0016】本発明は、前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を形成するために、亜鉛塩の他にイオウ含有塩を含む薄膜太陽電池の製造方法である。

【0017】本発明は、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記温度が100乃至250°Cである薄膜太陽電池の製造方法である。

【0018】本発明は、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記真空度が1乃至100Torrである薄膜太陽電池の製造方法である。

【0019】本発明は、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、真空中で高温乾燥する場合、前記乾燥時間が10乃至120分である薄膜太陽電池の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に説明する。カドミウム等の毒性を含まない材料を用いた薄膜

太陽電池としては、従来、ガラス基板上に、金属裏面電極、p形の導電形を有し、且つ光吸收層として供される第1の多元化合物半導体薄膜、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に形成され、透明で高抵抗を有し、界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜上に形成され、第1の多元化合物半導体薄膜とは反対の導電形を有し、窓層として供され、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜及び上部電極又はスクリイブラインが順次形成された構造の薄膜太陽電池があった。

【0021】前記構造の薄膜太陽電池を製造する場合、特に、前記界面層として供されるイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製工程において、従来の製造方法においては、第1の多元化合物半導体薄膜上に化学的成長によりイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた後、常温乾燥処理を行っていたが、本発明の製造方法においては、前記従来の常温乾燥処理に代えて、真空中で高温乾燥処理を行うことにより、変換効率等の素子特性及び歩留りを向上することができる。

#### 【0022】

【実施例】薄膜太陽電池1は、ガラス基板2上に、金属裏面電極3、第1の多元化合物半導体薄膜4、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5、第2の金属酸化物半導体薄膜6及び上部電極又はスクリイブライン7が順次形成された構造である。

【0023】本発明は薄膜太陽電池の製造方法に関する。前記薄膜太陽電池1は図1に示すような構造であり、ガラス基板2上に、金属裏面電極3、第1の多元化合物半導体薄膜4、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5、第2の金属酸化物半導体薄膜6及び上部電極又はスクリイブライン7が順次積層構造に形成される。

【0024】更に、薄膜太陽電池1の詳細を説明する。ガラス基板2は1~3mmの厚さを有する。金属裏面電極3は厚さ1~2μmのモリブデン、チタン又はタンタル等の金属或いは金属積層構造からなる。第1の多元化合物半導体薄膜4は光吸收層として供され、p形の導電形を有するCu-III-VI<sub>2</sub>族カルコバイト構造の厚さ1~3μmの薄膜、CIS、CIGS、CIGSS又はCI

・常温乾燥処理(従来の製造方法)による変換効率への影響

(温度: 200°C、圧力: 常圧)

GS層を表面層とするCIGS等の多元化合物半導体薄膜からなる。イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5は高抵抗で、界面層として供され、この薄膜を形成するためには、亜鉛塩、詳細には、硫酸亜鉛、塩化亜鉛又は酢酸亜鉛の1つから選択される溶液を用いる。また、必要に応じて亜鉛酸の他にイオウ含有塩を用いることもできる。第2の金属酸化物半導体薄膜6は窓層として供され、n形の導電形を有する禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する厚さ0.5~3μmの酸化亜鉛からなる。上部電極又はスクリイブライン7は前記第2の金属酸化物半導体薄膜6の露出表面に作製される。

【0025】本発明の薄膜太陽電池の製造方法は以下のイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5の作製工程に特徴を有する。光吸收層として供される前記第1の多元化合物半導体薄膜4の上に亜鉛塩又はイオウ含有塩を含む溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ薄膜を化学的に成長させた後、真空中で高温乾燥処理することにより、高抵抗のイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を形成する。

【0026】前記薄膜太陽電池の製造方法における真空高温乾燥処理工程を以下詳細に説明する。光吸收層として供される前記第1の多元化合物半導体薄膜4を亜鉛塩又はイオウ含有塩を含む溶液中に浸析させて、第1の多元化合物半導体薄膜4上にイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を化学的に成長させた後、成長したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を1~100 Torrの真空中で、設定温度100~250°Cで10~120分間アーニールすることにより、乾燥し且つ膜中の水酸化亜鉛を酸化亜鉛に転化すると同時に、イオウによる第1の多元化合物半導体薄膜4の表面の改質を促進する。

【0027】以下に前記本発明の薄膜太陽電池の製造方法により製造された薄膜太陽電池1の素子特性の試験結果を示す。

【0028】真空乾燥処理による変換効率及び歩留り(收率)への影響を表1乃至表4を用いて説明する。

【0029】真空乾燥処理に於ける処理時間による変換効率及び歩留り(收率)への影響

#### 【0030】

#### 【表1】

時間(分)	平均変換効率(%)	標準偏差(%)
15	10.0	2.21

【0031】上記表1は、従来の製造方法である常温乾

燥処理(温度: 200°C、圧力: 常圧、乾燥時間: 15

分)により製造された薄膜太陽電池の素子特性を示す。

【表2】

【0032】

真空乾燥処理に於ける処理時間による変換効率への影響

(温度: 200°C、圧力: 30 Torr 一定)

時間(分)	平均変換効率(%)	標準偏差(%)
15	10.3	2.03
30	10.7	1.13
60	11.0	0.84
120	10.3	1.97

【0033】上記表2は、温度: 200°C、圧力: 30 Torr 一定で、乾燥時間を変化させて製造した薄膜太陽電池の素子特性を示す。

【0034】上記表1に示す従来の製造方法である常温乾燥処理(温度: 200°C、圧力: 常圧、乾燥時間: 15分)により製造された薄膜太陽電池と比べて、上記表2に示す、温度: 200°C、圧力: 30 Torr 一定で、乾燥時間を変化させて製造した薄膜太陽電池の場合、乾燥時間が15~120分の全てに於いて、変換効率及び標準偏差 $\beta$ ともに向上する。そして、乾燥時間が15~60分の間は乾燥時間の増加とともに、変換効率及び標準偏差 $\beta$ が改善される。

【0035】なお、標準偏差 $\beta$ は変換効率のバラツキ $\alpha$ に関与し、バラツキ $\alpha = (\text{変換効率} \times \beta) \div 2$  という関係になる。

【0036】例えば、表1に示す従来の製造方法により製造されたものと、表2に示す乾燥時間が60分のものとを比較すると、従来のものでは、変換効率 10.0 ± 1.105 (10.0 × 0.0221 ÷ 2) の太陽電池セルが6.5%の歩留り(収率)で得られるのに対して、

真空乾燥処理に於ける温度による変換効率への影響

(時間: 60分、圧力: 30 Torr 一定)

乾燥時間が60分のものでは、変換効率 11.0 ± 0.462 (11.0 × 0.0084 ÷ 2) の太陽電池セルが6.5%の歩留り(収率)が得られることになり、効率及び歩留り(収率)ともに改善される。

【0037】なお、上記両者の歩留り(収率)は同じ6.5%であっても、そのバラツキ $\alpha$ が後者は0.0462であるのに対して、前者は1.105であるから、実質的に後者の方が歩留り(収率)が優れていることになる。

【0038】しかし、乾燥時間が60分の場合が最大で、乾燥時間が120分になると、変換効率及び標準偏差 $\beta$ ともに低下するものの、表1に示す従来のものよりは、換効率及び標準偏差 $\beta$ は向上している。

【0039】なお、乾燥時間が長過ぎると変換効率及び標準偏差 $\beta$ が低下する原因是、界面状態の悪化によるものと考えられる。

【0040】真空乾燥処理に於ける乾燥温度による変換効率及び歩留り(収率)への影響

【0041】

【表3】

温度(°C)	平均変換効率(%)	標準偏差(%)
100	10.2	2.11
150	10.7	0.92
200	11.0	0.84
230	10.3	2.05

【0042】上記表3は、時間：60分、圧力：30Torr一定で、温度を変化させて製造した薄膜太陽電池の素子特性を示す。

【0043】前記表1に示す、従来の製造方法である常温乾燥処理（温度：200°C、圧力：常圧、乾燥時間：15分）により製造された薄膜太陽電池と比べて、上記表3に示す、時間：60分、圧力：30Torr一定で、温度を変化させて製造した薄膜太陽電池の場合、乾燥温度が100～230°Cの全てに於いて、表1に示す従来のものより変換効率及び標準偏差βともに向上する。2

真空乾燥処理に於ける乾燥圧力による変換効率への影響

（時間：60分、温度：200°C一定）

圧力 (Torr)	平均変換効率 (%)	標準偏差 (%)
1	10.5	0.83
10	10.6	0.89
30	11.0	0.84
50	10.7	0.97
100	9.9	2.32

【0046】上記表4は、時間：60分、温度：200°C一定で、乾燥圧力を変化させて製造した太陽電池の素子特性を示す。

【0047】表1に示す、従来の製造方法である常温乾燥処理（温度：200°C、圧力：常圧、乾燥時間：15分）により製造された太陽電池と比べて、上記表4に示す、時間：60分、温度：200°C一定で、乾燥圧力を変化させて製造した太陽電池の場合、乾燥圧力が1～50Torrの範囲では、表1に示す従来のものより変換効率及び標準偏差βともに向上する。しかし、100Torrになると表1に示す従来のものと殆ど同等の値になる。これは、圧力が上昇すると水分の乾燥効果が減少するためと考えられる。

【0048】以上①～③の実験例から見て、処理時間については、実験した全ての時間範囲、即ち、15～120分の範囲で、乾燥温度については、実験した全ての温度範囲、即ち、100～230°Cの範囲で、乾燥圧力については、1～100Torrの範囲で、表4に示す従来のものより変換効率及び標準偏差βともに向上するということが判明した。

【0049】

【発明の効果】本発明の製造方法により、高い変換効率

00°Cまでは、温度の上昇と共に、変換効率及び標準偏差βが向上するが、230°Cになると間の増加とともに、表1に示す従来のものよりは、換効率及び標準偏差βにおいて、優れているものの、多少低下する。この原因は、温度上昇に伴う界面の相互拡散による影響と考えられる。

【0044】真空乾燥処理に於ける乾燥圧力による変換効率及び歩留り（収率）への影響

【0045】

【表4】

で、且つ高い歩留りの薄膜太陽電池を、カドミウム等の毒性を有する材料を用いることなく、製造することができる。

【0050】更に、本発明の製造方法は、真空高温乾燥処理という既存の比較的簡単な装置を用いて製造するので、薄膜太陽電池を製造する場合、大量生産可能で、且つ化学薬品の使用量及び濃度を減少させることができるるので、製造コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の製造対象である薄膜太陽電池の概略構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 薄膜太陽電池
- 2 基板
- 3 金属裏面電極
- 4 第1の多元化合物半導体薄膜（光吸収層：p形半導体）
- 5 イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜（界面層）
- 6 第2の金属酸化物半導体薄膜（窓層：n形半導体）
- 7 上部電極又はスクリーブライン

【図 1】

